



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 982**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02757666 .9**

86 Fecha de presentación : **10.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1427679**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54 Título: **Procedimientos de fabricación de artículos con revestimiento de baja emisividad equivalentes.**

30 Prioridad: **13.09.2001 US 318676 P**
02.11.2001 US 985320

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**
2300 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US

72 Inventor/es: **Stachowiak, Grzegorz**

74 Agente: **Peris Lull, Rosa Vanessa**

ES 2 296 982 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos de fabricación de artículos con revestimiento de baja emisividad equivalentes.

5 Esta invención se refiere a artículos con un recubrimiento de baja E (emisividad) que tienen aproximadamente las mismas características de color a simple vista tanto antes como después de un tratamiento térmico (por ejemplo, atemperado térmico), y a los procedimientos correspondientes. En ciertas realizaciones, estos artículos pueden combinar: (1) características de alta transmisión visible, (2) buena durabilidad antes y/o después del tratamiento térmico y/o (3) un bajo valor de ΔE^* que indica estabilidad del color después del tratamiento térmico (HT). Estos artículos revestidos pueden usarse monolíticamente, en unidades de vidrio aislante (IG), unidades de ventana laminada, parabrisas de vehículos y/u otras aplicaciones para vehículos o arquitecturales.

Antecedentes de la invención

15 En la técnica se conocen sistemas de revestimiento de baja emisividad (baja E). Por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 5.376.455 de propiedad compartida, se describe: vidrio/Si₃N₄/NiCr/Ag/NiCr/Si₃N₄. Desafortunadamente, el sistema de revestimiento de baja E de la Patente 5.376.455 no tiene un color suficientemente comparable al de su homólogo no tratado térmicamente después del tratamiento térmico (HT).

20 Se conoce la necesidad de una equivalencia sustancial (antes del tratamiento térmico frente a después del tratamiento térmico). Los sustratos de vidrio a menudo se producen en grandes cantidades y se cortan hasta el tamaño adecuado para satisfacer las necesidades de una situación particular tal como un nuevo edificio de oficinas con múltiples puertas y ventanas, las necesidades de las ventanas para vehículos, etc. A menudo, en estas aplicaciones es deseable que algunas de las ventanas y/o puertas se traten térmicamente (es decir, se atemperen, se refuercen con calor o se curven con calor), mientras que en otras esto no es necesario. Los edificios de oficinas a menudo emplean unidades IG y/o laminados por motivos de seguridad y/o control térmico. Es deseable que las unidades y/o laminados que se tratan térmicamente (HT) se parezcan sustancialmente a sus homólogos no tratados térmicamente (por ejemplo, con respecto al color, reflectancia y/o similares, al menos en el lado del vidrio) para fines arquitecturales y/o estéticos. Además, en ciertas situaciones ejemplares pero no limitantes, una buena durabilidad después del HT (por ejemplo, resistencia a los arañazos y/o durabilidad química) puede reducir la necesidad de eliminar los bordes para reducir los costes de fabricación de las ventanas.

La Patente de Estados Unidos N° 5.688.585 de propiedad común describe un artículo revestido con control solar que incluye: vidrio/Si₃N₄/NiCr/Si₃N₄. Un de los objetos de la Patente 5.688.585 es proporcionar un sistema de capas revestido por un proceso de pulverización catódica (*sputtering*) que, después del tratamiento térmico (HT), tiene un color comparable al de su homólogo no tratado térmicamente. Aunque los sistemas de revestimiento de la Patente 5.688.585 son excelentes para los fines para los que están destinados, tienen ciertos inconvenientes. En particular, tienden a tener valores bastante altos de emisividad y/o resistencia de lámina (por ejemplo, porque en la Patente 5.688.585 no se describe una capa de plata (Ag)).

En la técnica anterior ha sido posible conseguir equivalencia en sistemas distintos de los de la Patente 5.688.585 mencionada anteriormente, pero sólo entre dos sistemas de capas diferentes de los que uno está tratado térmicamente y el otro no. La necesidad de desarrollar y usar dos sistemas de capa diferentes para conseguir la equivalencia crea un gasto de fabricación adicional y necesidades de inventario que son indeseables.

Las Patentes de Estados Unidos N° 6.014.872 y 5.800.933 (véase el Ejemplo B) describen un sistema de capas de baja E que puede tratarse térmicamente que incluye: vidrio/TiO₂/Si₃N₄/NiCr/Ag/NiCr/Si₃N₄. Desafortunadamente, cuando este sistema de capas de baja E se trata térmicamente, no tiene un color aproximadamente equivalente al de su homólogo no tratado térmicamente (cuando se observa desde el lado del vidrio). Esto se debe a que este sistema de capas de baja E tiene un valor de ΔE^* (lado del vidrio) mayor de 4,1 (es decir, para el ejemplo B, Δa^*_G es 1,49, Δb^*_G es 3,81 y ΔL^* (lado del vidrio) no se mide; usando la ecuación (1) indicada más adelante, ΔE^* en el lado del vidrio necesariamente tiene que ser mayor que 4,1 y probablemente tiene un valor mucho mayor que éste).

La Patente de Estados Unidos N° 5.563.734 describe un sistema de revestimiento de baja E que incluye: sustrato/TiO₂/NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/Si₃N₄. Desafortunadamente, se ha descubierto que cuando se usan altos caudales de nitrógeno (N) cuando se forman las capas de NiCrN_x (véase el alto caudal de N de 143 sccm en la Tabla 1 de la patente 5.563.734; que se traduce en aproximadamente 22 sccm/kW), los artículos revestidos resultantes no presentan un color estable con el tratamiento térmico (es decir, tienden a tener altos valores de ΔE^* (lado del vidrio) mayores de 6,0). En otras palabras, si se somete a HT, el sistema de capas de baja E de la patente 5.563.734 no tendría un color aproximadamente equivalente al de su homólogo no tratado térmicamente (observado desde el lado del vidrio). Además, los sistemas de capa de la patente 5.563.734 tienden a carecer de una buena durabilidad después del HT, ya que son susceptibles al rayado debido al alto flujo de gas nitrógeno usado para fabricarlos.

El documento WO 01/40131 se refiere a unidades de vidrio aislantes y laminados que tienen sistemas de capa revestidos por pulverización catódica, que se pueden tratar térmicamente y presentan un color equivalente al de la pieza homóloga no tratada térmicamente. La pieza funcional del sistema de capas descrito comprende dos capas de níquel o de aleación de níquel que carecen sustancialmente de un nitruro u óxido y que tienen interpuesta una capa metálica de plata.

Además, algunas veces es deseable que un artículo revestido tenga características de alta transmisión visible y/o buena durabilidad (mecánica y/o química). Desafortunadamente, ciertas etapas conocidas que se realizan para mejorar las características de transmisión visible y/o la durabilidad previa al HT tienden a degradar la durabilidad después del HT. De esta manera, a menudo es difícil obtener una combinación de alta transmisión visible y buenadurabilidad.

A la vista de lo anterior, será evidente para los expertos en la materia que existe la necesidad de un sistema de capas o de revestimiento de baja E que, después del HT, sea sustancialmente equivalente en color y/o reflexión (cuando se observa a simple vista desde el lado del vidrio) que su homólogo no tratado térmicamente. En otras palabras, existe la necesidad en la técnica de un sistema de revestimiento o de capa de baja E comparable. También existe la necesidad en la técnica de un sistema que pueda tratarse térmicamente y que pueda combinar: (1) características de alta transmisión visible, (2) buena durabilidad antes y/o después del tratamiento térmico, y/o (3) un valor de baja ΔE^* que indica estabilidad del color después del tratamiento térmico.

Es un objetivo de esta invención satisfacer una o más de las necesidades indicadas anteriormente, y/u otras necesidades que serán más evidentes para el especialista en la técnica una vez dada la siguiente descripción.

Este objeto se soluciona por el método de fabricar un artículo revestido de acuerdo con la reivindicación 1.

Una ventaja de esta invención es que se proporciona un sistema de capas o de revestimiento de baja E que tiene una buena estabilidad del color con el tratamiento térmico (HT).

Otra ventaja de esta invención es que se proporciona un sistema de capas o de revestimiento de baja E comparable.

Otra ventaja de esta invención es que se proporciona un sistema de revestimiento o de capa de baja E que combina características de alta transmisión visible, buena durabilidad antes y/o después del tratamiento térmico y/o un bajo valor de ΔE^* que indica estabilidad del color después del tratamiento térmico (HT). Esta combinación puede conseguirse en ciertas realizaciones ejemplares no limitantes de esta invención, proporcionando un revestimiento que incluye al menos una capa protectora que está al menos parcialmente nitrada, y que se puede tratar térmicamente. A este respecto, un sistema de capas o de revestimiento ejemplar incluye una capa de Ag que refleja la luz IR, interpuesta entre una primera y/o segunda capa protectora metálica, incluyendo capas protectoras parcialmente nitradas que están hechas de o que incluyen NiCrN_x . En ciertas realizaciones, tanto la primera como la segunda capa protectora pueden estar parcialmente nitradas (por ejemplo, NiCrN_x), mientras que en otras realizaciones sólo es necesario que esté parcialmente nitrada una de las capas protectora (por ejemplo, la primera capa protectora está hecha de o incluye NiCrN_x y la segunda capa de barrera está hecha de o incluye NiCr). En este documento, el término "nitrada" significa e incluye tanto totalmente nitrada como sólo nitrada parcialmente.

Otra ventaja de esta invención es proporcionar un sistema de revestimiento o de capa diseñado ajustando la nitración de al menos una capa protectora y ajustando el espesor o los espesores de las capas para obtener un sistema de revestimiento o de capa que sea capaz de combinar características de alta transmisión visible, buena durabilidad y/o un bajo valor de ΔE^* , que es indicativo de un artículo que cuando se trata térmicamente es sustancialmente equivalente a su homólogo no tratado térmicamente.

Otra ventaja de esta invención es satisfacer uno o más de los objetos indicados anteriormente.

Esta invención se describirá a continuación con respecto a ciertas realizaciones de la misma como se ilustra en los siguientes dibujos, en los que:

En los dibujos

La Fig. 1 es una vista lateral parcial, en sección transversal, de una realización de un sistema de capas fabricado de acuerdo con esta invención.

La Fig. 2 es una vista parcial, en sección transversal, de una unidad IG como se contempla por esta invención, en la que puede usarse el sistema de capas de la Fig. 1.

La Fig. 3 es un gráfico que representa el flujo de gas nitrógeno para la capa protectora base (es decir, inferior) frente a la estabilidad del color desde el lado del vidrio después de HT (es decir, ΔE^* (lado del vidrio)), que ilustra que la estabilidad del color se degrada con el HT haciendo que aumente el valor de ΔE^* (es decir, empeore) cuando aumenta el flujo de nitrógeno.

La Fig. 4 es un gráfico que representa el flujo de gas nitrógeno para la capa protectora superior (es decir, de arriba) frente a la estabilidad del color por el lado del vidrio después del HT (es decir, ΔE^* (lado del vidrio)), que ilustra que la estabilidad del color con el HT se degrada haciendo que aumente el valor de ΔE^* (es decir, empeore) cuando aumenta el flujo de nitrógeno.

Descripción detallada de ciertas realizaciones ejemplares de la invención

5 Ciertas realizaciones de esta invención proporcionan un sistema de capas o de revestimiento que puede usarse en aplicaciones tales como IG o unidades de ventana monolíticas, ventanas arquitecturales, ventanas de vehículos (por ejemplo, parabrisas, backlites, etc.) y/u otras aplicaciones adecuadas. Ciertas realizaciones de esta invención proporcionan un sistema de capas que combina una alta transmisión visible, buena durabilidad (mecánica y/o química) antes y/o después del HT, y buena estabilidad del color después del tratamiento térmico. En este documento se demostrará cómo ciertos apilamientos de capas sorprendentemente permiten esta combinación única.

10 Con respecto a la estabilidad del color, ciertas realizaciones de esta invención tienen una excelente estabilidad del color (es decir, un bajo valor de ΔE^* y/o un bajo valor de Δa^* ; donde Δ indica el cambio en vista del tratamiento térmico) con el tratamiento térmico (por ejemplo, atemperado térmico, curvatura o refuerzo térmico con calor) monolíticamente y/o en el contexto de entornos de dobles cristales tales como unidades IG o parabrisas. Estos tratamientos térmicos (HT) a menudo necesitan calentar el sustrato revestido a temperaturas de al menos aproximadamente 1100°F (593°C) hasta 1450°F (788°C) [más preferiblemente, de aproximadamente 1100 a 1200 grados F, y aún más preferiblemente de 1150 a 1200 grados F] durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar el resultado final (por ejemplo, atemperado, curvatura y/o refuerzo térmico). Ciertas realizaciones de esta invención combinan (i) la estabilidad del color con el tratamiento térmico y (ii) el uso de una capa que incluye plata para conseguir reflexión IR selectiva. Ciertas realizaciones de esta invención combinan (i) y (ii) junto con (iii) una alta transmisión visible, (iv) buena durabilidad, 20 y/o (v) color en el cuadrante verde-azulado (es decir, el tercer cuadrante) del diagrama de color CIE LAB cuando se aplica a un sustrato de vidrio transparente y/o verde, aunque sin duda alguna, esta invención puede usarse en el contexto de otros colores. Ciertas realizaciones de esta invención combinan (i) a (v), junto con (vi) características de baja emisividad.

25 La Figura 1 es una vista en sección transversal lateral de un artículo revestido fabricado de acuerdo con una realización de esta invención. El artículo revestido incluye el sustrato 1 (por ejemplo, sustrato de vidrio transparente, verde, bronce, gris, azul o verde-azulado con un espesor de aproximadamente 1,0 a 12,0 mm), una primera capa dieléctrica 3 (por ejemplo, que está hecha de o que incluye nitruro de silicio (por ejemplo Si_3N_4), dióxido de titanio, pentóxido de tántalo, óxido de circonio, nitruro de silicio y circonio, óxido de estaño, óxido de silicio, dióxido de silicio u oxinitruro de silicio), una primera capa protectora 5 parcialmente nitrada que incluye un metal de NiCrN_x y/o CrN_x , una capa 7 de Ag que refleja la luz IR, una segunda capa protectora 9 o capa protectora superpuesta que incluye un metal, que opcionalmente puede estar al menos parcialmente nitrada (que está hecha de o que incluye Ni, NiCr, Cr, NiCrN_x y/o CrN_x) y una segunda capa dieléctrica 11 o capa dieléctrica superior (por ejemplo, que está hecha de o que incluye nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4), dióxido de titanio, pentóxido de tántalo, nitruro de silicio y circonio, óxido de circonio, óxido de estaño, óxido de silicio, dióxido de silicio u oxinitruro de silicio). También pueden proporcionarse una o más capas distintas por debajo o por encima del sistema de revestimiento ilustrado. De esta manera, aunque el revestimiento o el sistema de capas está "encima de" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), pueden proporcionarse una o más capas distintas entre medias. De esta manera, por ejemplo, el sistema de capas de la Fig. 1 puede considerarse "encima de" el sustrato 1 aunque se proporcionen una o más capas distintas entre medias (por ejemplo, puede proporcionarse una capa de TiO_2 entre el sustrato 1 y la capa dieléctrica 3 cuando la capa 3 comprende nitruro de silicio). Además, los expertos en la materia reconocerán que el sistema de revestimiento o de capa 3-11 de la Fig. 1 puede proporcionarse como se ilustra, o como alternativa puede repetirse en su parte superior una o más veces para formar un apilamiento de dos o tres capas de plata.

45 La capa 7 que refleja la luz IR está hecha de o incluye metal de Ag, aunque debido a esto es posible que se produzca una pequeña cantidad de oxidación. De esta manera, en ciertas realizaciones de esta invención, la capa 7 no está oxidada más de aproximadamente un 10%, más preferiblemente no más de aproximadamente un 1% y aún más preferiblemente no más de un 0,5%.

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que por medio del control del flujo de nitrógeno (N) usado durante la pulverización catódica de la capa o capas de barrera 5 y/o 9, y/o por medio del control del espesor o los espesores de las capas 5 y/o 9, puede conseguirse un artículo revestido que combina una alta transmisión visible, buena durabilidad antes y/o después de HT y buena estabilidad del color después del tratamiento térmico (HT). Por ejemplo, por medio del control de la cantidad de nitración de la capa o capas protectoras 5 y/o 9 (debido al flujo de gas N durante la pulverización catódica) a niveles de bajos a moderados y/o su espesor a niveles de flujo de gas de bajos a moderados, puede conseguirse un artículo revestido resultante con un menor valor de ΔE^* . Los ejemplos proporcionados a continuación ilustran, por ejemplo y sin limitación, los descubrimientos desafortunados sorprendentes de que la estabilidad del color se degrada (es decir, aumenta ΔE^*) y/o también se degrada la durabilidad después de HT a altos flujos de gas N_2 para las capas de barrera. Sin embargo, sorprendentemente se descubrió que por medio de la nitración parcial de una o más capas protectoras (por ejemplo, para mejorar la durabilidad, tal como para mejorar la resistencia al rayado y/o la durabilidad química) a menores flujos de gas N_2 , se pueden obtener valores de ΔE^* mucho menores y de esta forma mejores (por ejemplo, véanse las Figs. 3-4) y/o se puede obtener una mejor durabilidad después de HT. En ciertas realizaciones de esta invención, se puede nitrar parcialmente tanto la capa protectora 5 como la capa protectora 9, (simétrica o asimétricamente), mientras que en otras realizaciones una de las capas protectora puede nitrarse parcialmente mientras que la otra capa protectora no (es decir, la otra capa protectora incluye una parte sustancialmente metálica).

ES 2 296 982 T3

Cuando las capas protectoras 5, 9 incluyen NiCr (estén o no nitradas), las cantidades respectivas de Ni y Cr pueden ser, en porcentajes en peso, 80/20 níquel/cromo, 90/10 Ni/Cr, 50/50 Ni/Cr o cualquier otra cantidad adecuada. Los expertos en la materia reconocerán que pueden usarse otros materiales para las capas protectoras 5, 9 (por ejemplo, pueden usarse otras aleaciones que incluyen Ni, niobio u óxido de niobio, etc.). Un aparato ilustrativo que puede usarse para formar los sistemas de revestimiento de capa de esta invención es un sistema de revestimiento por pulverización catódica convencional, tal como el aparato de pulverización catódica de vidrio plano de gran área G-49 multi-cámara producido por Airco, Inc.

Además, cuando las capas protectoras 5 y 9 incluyen NiCr (estén o no nitradas), los metales de estas capas pueden constar de Ni y/o Cr, o como alternativa, la diana de pulverización catódica usada en la formación de las capas 5 y/o 9 puede ser la aleación Inconel o Haynes 214 que, en peso, consiste esencialmente en lo siguiente (como composición nominal):

Elemento	% en peso
Ni	75,45
Fe	4,00
Cr	16,00
C	0,04
Al	4,50
Y	0,01

La Fig. 2 ilustra el sistema de revestimiento o de capa 22 de la Fig. 1 que se utiliza sobre la superficie número 2 de una unidad de ventana IG. Para diferenciar el "interior" de la unidad IG de su "exterior", se presenta esquemáticamente el sol 19 en el exterior. La unidad IG incluye un cristal o lámina 21 de vidrio exterior y un cristal o lámina 23 de vidrio interior. De esta manera, los artículos revestidos aquí pueden consistir en una de las dos láminas de la unidad IG (es decir, la revestida) o, como alternativa, la unidad IG entera que incluye las dos láminas. Estos dos sustratos de vidrio (por ejemplo, vidrio flotado de 1 mm a 12 mm de espesor) se sellan en sus bordes periféricos por medio de un sellante 25 convencional y se proporcionan con una tira desecante 27 convencional. Los cristales se sujetan después en un marco de retención 29 de ventana o puerta convencional (mostrado en forma esquemática parcial). Por medio del sellado de los bordes periféricos de las láminas de vidrio y reemplazando el aire en el espacio aislante (o cámara) 30 por un gas tal como argón, se forma una unidad IG típica con un alto valor aislante. Opcionalmente, el espacio aislante 30 puede estar a una presión menor que la presión atmosférica en ciertas realizaciones alternativas, aunque por supuesto esto no es necesario en todas las realizaciones. La pared interna 24 o 26 (o ambas) puede proporcionarse con un sistema de capas o revestimiento (por ejemplo, véase la Fig. 1) de esta invención. En esta realización ilustrada de la Fig. 2, la pared interna 24 (es decir, la superficie n° 2) de la lámina 21 de vidrio exterior se proporciona con un sistema de capas revestido por pulverización catódica de la Fig. 1.

Volviendo de nuevo a la Fig. 1, aunque pueden usarse diversos espesores de manera consecuente con uno o más de los objetos y/o necesidades descritas en este documento, de acuerdo con ciertas realizaciones ejemplares de esta invención, los espesores y los materiales preferidos para las capas respectivas en el sustrato 1 de vidrio son los siguientes:

TABLA 1
Espesores

Material de capa	Intervalo Preferido (Å)	Más preferido (Å)	Aún más preferido (Å)
Si ₃ N ₄ (capa 3)	300-700 Å	400-550 Å	450-550 Å
NiCrN _x (capa 5)	3-30 Å	5-15 Å	8-9 Å
Ag (capa 7)	40-120 Å	50-100 Å	60-50 Å
NiCr o NiCrN _x	3-30 Å	3-12 Å	6-7 Å
Si ₃ N ₄ (capa 11)	350-700 Å	400-600 Å	450-550 Å

Como puede verse en la Tabla 1 anterior, la capa protectora 5 subyacente se ha nitrado y la capa protectora 9 superpuesta puede estar nitrada o no en diferentes realizaciones de esta invención. Inesperadamente, se ha descubierto que controlando la cantidad de nitración para las capas protectoras 5 y/o 9 a niveles de bajos a moderados se puede obtener un revestimiento con una estabilidad del color mucho mejor después del tratamiento térmico (es decir, un menor valor de ΔE^*) (por ejemplo, véanse las Fig. 3-4). Esta nitración también puede mejorar la durabilidad después del HT. Además, en ciertas realizaciones ejemplares no limitantes, se ha descubierto que espesores particulares de la capa dieléctrica 11 superpuesta tienen como resultado mejores valores de ΔE^* cuando la capa dieléctrica 3 subyacente es aproximadamente un 0-25% más fina que la capa dieléctrica 11 superpuesta, más preferiblemente de aproximadamente un 5 a 15% más fina y aún más preferiblemente de aproximadamente un 8 a un 10% más fina. Se cree que una o más de estas características tienen como resultado una equivalencia o menores valores de ΔE^* (como se describirá más adelante) asociados con ciertas realizaciones de esta invención (es decir, mejor estabilidad con el tratamiento térmico). Cualquier combinación mencionada anteriormente de un sistema de baja E con buena estabilidad (color y/o durabilidad) con el tratamiento térmico se considera novedosa e inventiva.

En ciertas realizaciones ejemplares, la estabilidad con el tratamiento térmico tiene como resultado una equivalencia sustancial entre las versiones tratada térmicamente y no tratada térmicamente del sistema de revestimiento o de capa. En otras palabras, en aplicaciones monolíticas y/o IG, en ciertas realizaciones de esta invención dos sustratos de vidrio que tienen el mismo sistema de revestimiento sobre ellos (uno tratado térmicamente después de la deposición y el otro no tratado térmicamente) parecen sustancialmente iguales a simple vista cuando se observan desde el lado del vidrio del producto (es decir, cuando se mira a través de al menos un sustrato de vidrio antes de ver el revestimiento). En ciertas realizaciones de esta invención, también se ha descubierto que la equivalencia (aunque se puede conseguir en aplicaciones monolíticas) puede ser incluso mejor en aplicaciones IG y/o laminados.

El valor de ΔE^* es importante para determinar si después del tratamiento térmico (HT) opcional hay o no equivalencia o equivalencia sustancial en el contexto de esta invención. En este documento, el color se describe haciendo referencia a los valores a^* , b^* convencionales que, en ciertas realizaciones de esta invención, son negativos para proporcionar color en el intervalo de color sustancialmente neutro deseado que tiende al cuadrante verde-azulado. Con fines de ejemplo, el término Δa^* simplemente indica la cantidad del valor a^* que cambia debido al tratamiento térmico.

El término ΔE^* (y ΔE) se entiende bien en la técnica y se presenta, junto con diversas técnicas para determinarlo, en la norma ASTM 2244-93, además de presentarse en Hunter y col., *The Measurement of Appearance*, 2ª ed. Cap. 9, página 162 y siguientes [Jonh Wiley & Sons, 1987]. Como se usa en la técnica, ΔE^* (y ΔE) es una forma de expresar de manera adecuada el cambio (o su ausencia) en la reflectancia y/o transmitancia (y, de esta manera, también en la aparición de color) en un artículo de después o debido al HT. ΔE puede calcularse por la técnica "ab" o por la técnica de Hunter (denominada empleando el subíndice "H"). ΔE corresponde a la escala Lab L, a, b de Hunter (o L_h, a_h, b_h). De forma similar, ΔE^* corresponde a la escala L^*, a^*, b^* de de CIE LAB. Las dos se consideran útiles y equivalentes para los fines de esta invención. Por ejemplo, como se indica en Hunter y col., mencionado anteriormente, puede usarse la técnica de coordenada rectangular/escala (CIE LAB 1976) conocida como la escala L^*, a^*, b^* , donde:

L^* es (CIE 1976) unidades de luminosidad

a^* es (CIE 1976) unidades rojo-verde

b^* es (CIE 1976) unidades amarillo-azul

y la distancia ΔE^* entre $L^*_0 a^*_0 b^*_0$ es:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

donde:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0 \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0 \quad (3)$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0 \quad (4)$$

donde el subíndice "0" representa el revestimiento (el artículo revestido) antes del tratamiento térmico y el subíndice "1" representa el revestimiento (artículo revestido) después del tratamiento térmico; y los números empleados (por ejemplo, a^* , b^* , L^*) son los calculados por la técnica de coordenadas L^*, a^*, b^* (CIE LAB 1976) mencionada anteriormente. De una manera similar, ΔE puede calcularse usando la ecuación (1) reemplazando a^*, b^*, L^* por los valores de Hunter Lab a_h, b_h, L_h . También dentro del alcance de esta invención y la cuantificación de ΔE^* están los números equivalentes si se convierten en los calculados por cualquier otra técnica que emplea el mismo concepto de ΔE^* que se ha definido anteriormente.

ES 2 296 982 T3

En ciertas realizaciones de esta invención, los sistemas de capas proporcionados en este documento sobre sustratos de vidrio monolítico transparente (por ejemplo, sustratos de vidrio de 4 mm de espesor para fines de referencia de ejemplo) tienen el siguiente color antes del tratamiento térmico, cuando se observa desde el lado del vidrio del artículo revestido (R_G %):

TABLA 2

Color (R_G) Antes del Tratamiento térmico

	General	Preferido
a*	0,0 a -5,0	0,0 a -2,0
b*	-1,0 a -10,0	-5,0 a -9,0

Después del tratamiento térmico, en ciertas realizaciones de esta invención los sistemas de capa proporcionados sobre sustratos de vidrio monolítico transparente de esta invención tienen las características de color ΔE^*_G y Δa^*_G que se indican a continuación, cuando se visualizan desde el lado del vidrio (G) (en lugar de desde el lado de la capa) del artículo revestido:

TABLA 3

*Características de Color (ΔE^*_G) Después del Tratamiento térmico*

	General	Más Preferido	Aún Más Preferido
ΔE^*_G	$\leq 3,5$	$\leq 3,0$	$\leq 2,6$
Δa^*_G	$\leq 2,0$	$\leq 1,0$	$\leq 0,7$

Por consiguiente, como se muestra en la Tabla 3 anterior, los artículos revestidos de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención tienen un valor de ΔE^* (por el lado del vidrio) no mayor de 3,5, más preferiblemente no mayor de 3,0 e incluso más preferiblemente no mayor de 2,6 (y aún más preferiblemente $\leq 2,0$). Cuando se consigue este intervalo más ancho, se obtiene equivalencia.

Ejemplos 1-15

Nitración de Capa(s) Protectora(s)

Algunos de los siguientes quince artículos revestidos ejemplares (cada uno templado y tratado térmicamente) se fabricaron de acuerdo con esta invención.

Estos ejemplos se denominan en lo sucesivo ejemplos de la invención y son los ejemplos 1, 2, 12-13 y 15. Los demás ejemplos 3-10 y 14 son sólo ejemplos de referencia, que no están incluidos en las reivindicaciones. En los ejemplos 1-8 y 15 el sistema de capas era: vidrio/ Si_3N_4 /NiCrN_x/Ag/NiCrN_x/ Si_3N_4 (por ejemplo, véase la Fig. 1; flujo de gas N durante la pulverización catódica de las dos capas protectoras 5 y 9 para nitrarlas), aunque evidentemente esta invención no está limitada a esto. Para cada uno de los Ejemplos 12-14, el sistema de capas era vidrio/ Si_3N_4 /NiCrN_x/Ag/NiCr/ Si_3N_4 (por ejemplo, véase la Fig. 1; pero sin flujo de gas N durante la pulverización catódica de la capa protectora 9 superior). Mientras tanto, para cada uno de los ejemplos 9-10, el sistema de capas era vidrio/ Si_3N_4 /NiCr/Ag/NiCr/ Si_3N_4 (por ejemplo, véase la Fig. 1; pero sin flujo de gas N durante la pulverización catódica de la capa de barrera 5 ó 9). Más adelante se demostrará que los ejemplos 9-10 (sin flujo de gas N para las capas 5, 9) carecen de durabilidad con respecto a los ejemplos en los que se usó flujo de gas N durante la pulverización catódica de una o más de las capas protectoras. Además, se demostrará que por medio de control del flujo de gas N durante la pulverización catódica de una o las dos capas protectoras, puede mejorarse (es decir reducirse) el valor de ΔE^* del sistema de revestimiento o de capa resultante. En cada uno de estos ejemplos, el sustrato era de vidrio de silicato de sodio de 4 mm de espesor sustancialmente transparente, y cada ejemplo era monolítico (no IG). Las preparaciones de la revestidora/procedimiento, usando una revestidora de pulverización catódica en serie BOC (BOC ILS) para los ejemplos, fueron los siguientes.

La capa 7 reflectante de la luz IR y las capas dieléctricas 3, 11 fueron constantes en los 15 Ejemplos. En cada uno de los Ejemplos 1-15, la capa 7 de Ag era metálica (sometida a pulverización catódica usando una diana plana metálica de Ag), con un espesor de aproximadamente 79 Å (ángstroms), se sometió a pulverización catódica a una potencia de aproximadamente 2,95 kW, 465 V, usando un flujo de gas Ar de 30 sccm/kW y una presión de aproximadamente 2,7 mTorr, y una velocidad lineal de 100 IPM (un pase) con la diana enmascarada a una apertura de 0,75", y tenía un valor de resistencia de lámina de aproximadamente $R_s = 16$ ohms/cuadrado. En cada uno de los Ejemplos 1-15, la capa de 3 de Si_3N_4 subyacente tenía un espesor de aproximadamente 470 Å, se sometió a pulverización catódica usando una

ES 2 296 982 T3

diana de Si C-Mag (contenido de Al de aproximadamente un 10%), se sometió a pulverización catódica a una potencia de aproximadamente 1 kW, 485 V, usando un flujo de gas de 40 sccm/kW de Ar y 40 sccm/kW de N y una presión de aproximadamente 2,5 m Torr, a una velocidad lineal de 55 IPM (ocho pases). En cada uno de los Ejemplos 1-15, la capa 11 de Si₃N₄ superpuesta tenía un espesor de aproximadamente 510 Å, se sometió al proceso de pulverización catódica usando una diana de Si C-Mag (contenido de Al de aproximadamente un 10%), se sometió al proceso de pulverización catódica a una potencia de aproximadamente 1 kW, 485 V, usando un flujo de gas de 40 sccm de Ar y 40 sccm de N a una velocidad lineal de 50 IPM (ocho pases).

De esta manera, los Ejemplos 1-15 difieren en que las capas protectoras 5 y/o 9 se depositaron/sometieron al proceso de pulverización catódica de diferentes maneras (por ejemplo, con diferentes flujos de N y/o diferentes espesores). En las capas de barrera 5 y 9 de pulverización catódica de los Ejemplos 1-15, se usaron dianas de pulverización catódica de Ni:Cr (80/20) planas y se usó un flujo de gas Ar de 30 sccm. Sin embargo, el flujo de gas de nitrógeno (N) (sccm/kW de potencia), la velocidad lineal y la potencia se variaron en los diferentes Ejemplos 1-15 para conseguir los diferentes espesores de las capas protectoras 5, 9 indicados a continuación. Debe tenerse en cuenta que, en la Tabla 4 presentada a continuación, "Bar." se refiere a la capa protectora (por ejemplo, Bar. 5 indica la capa protectora 5 subyacente, mientras que Bar. 9 indica la segunda capa protectora 9 o capa protectora superpuesta en la Fig. 1). Además, en la Tabla 4, "Espesor" se refiere al espesor en Å y "Bar. N₂ Fl." se refiere al flujo de gas nitrógeno (sccm/kW de potencia) durante el proceso de pulverización catódica de la capa protectora relevante.

TABLA 4

Ejemplos 1-15 (depositados por pulverización catódica)

Ej. N°	Mat. de Bar. 5	Espesor de Bar. 5	N ₂ Fl de Bar. 5	Mat. de Bar. 9	Espesor de Bar. 9	N ₂ Fl de Bar. 9
1	NiCrN _x	12 Å	8 sccm/kW	NiCrN _x	9 Å	8 sccm/kW
2	NiCrN _x	9 Å	8 sccm/kW	NiCrN _x	6 Å	8 sccm/kW
3	NiCrN _x	6 Å	16 sccm/kW	NiCrN _x	3 Å	16 sccm/kW
4	NiCrN _x	9 Å	16 sccm/kW	NiCrN _x	6 Å	16 sccm/kW
5	NiCrN _x	9 Å	32 sccm/kW	NiCrN _x	9 Å	32 sccm/kW
6	NiCrN _x	12 Å	32 sccm/kW	NiCrN _x	3 Å	32 sccm/kW
7	NiCrNX _x	6 Å	32 sccm/kW	NiCrN _x	9 Å	32 sccm/kW
8	NiCrN _x	12 Å	16 sccm/kW	NiCrN _x	3 Å	16 sccm/kW
9	NiCr	6 Å	0 sccm/kW	NiCr	6 Å	0 sccm/kW
10	NiCr	9 Å	0 sccm/kW	NiCr	6 Å	0 sccm/kW
12	NiCrN _x	9 Å	8 sccm/kW	NiCr	6 Å	0 sccm/kW
13	NiCrN _x	9 Å	8 sccm/kW	NiCr	6 Å	0 sccm/kW

ES 2 296 982 T3

14	NiCrN _x	9 Å	16	NiCr	6 Å	0
			sccm/kW			sccm/kW
15	NiCrN _x	6 Å	8	NiCrN _x	6 Å	8
			sccm/kW			sccm/kW

Después de someterse a un proceso de pulverización catódica sobre un sustrato de vidrio como se ha indicado anteriormente, los Ejemplos 1-15 se ensayaron tanto antes como después del tratamiento térmico (HT) y se descubrió que tenían las siguientes características monolíticamente (no en una unidad IG), siendo el HT fue un atemperado térmico del producto monolítico en un horno convencional a aproximadamente 1150°F durante 10 minutos (nota: en la Tabla 5 y en este documento, los valores de coordenadas de color a* y b* están de acuerdo con la técnica CIE LAB 1976 III. CIE-C, observador 2 grados. También se usó el patrón de III. C, 2 grados para la transmisión visible, etc. Debe tenerse en cuenta también que el “ensayo de cinta adhesiva” se realizó de acuerdo con el patrón militar, MIL-A-A-113, incorporado en este documento como referencia, para ensayar la adhesión. El ensayo de ebullición con ácido se realizó durante una hora para comprobar la durabilidad química. Con respecto al ensayo de ebullición con ácido, el ensayo de cinta adhesiva, el ensayo de cepillo y el ensayo de rayado, los resultados se muestran en una escala progresiva de 0 a 5, siendo el 0 el mejor el resultado y 5 el peor. En particular, 0 significa que no hay ningún cambio o lesión (basándose todo esto en observaciones visuales), 1 significa un cambio apenas visible, 2 significa un cambio minoritario, 3 significa una lesión más evidente que 2 pero de alcance aún limitado, 4 significa una lesión visible más grave que 3 pero de área limitada y 5 significa una lesión muy grave hasta un fallo completo/desintegración.

TABLA 5

Características de los Ejemplos 1-15 (Monolíticos)

Ejemplo de la Invención Nº 1

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	73,57	77,12
a* _T :	-2,35	-2,74
b* _T :	-0,97	-1,78
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,04	6,86
L* _G :	34,06	31,48
a* _G :	-0,96	-0,60
b* _G :	-7,92	-8,06
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		2,6
Δa* _G (valor absoluto)		0,36
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,62	3,53
a* _F :	5,30	3,38
b* _F :	-6,00	-6,52
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	15,50	12,60
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	1	0
Ebullición en ácido:	0	0
Ensayo de rayado:	2	1

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de la Invención N° 2

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	75,12	79,52
a* _T :	-2,25	-2,53
b* _T :	-0,81	-0,78
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	7,97	7,05
L* _G :	33,92	31,92
a* _G :	-1,11	-1,10
b* _G :	-7,38	-7,79
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		2,0
Δa* _G (valor absoluto)		0,01
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,89	3,58
a* _F :	4,24	1,45
b* _F :	-6,16	-8,05
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,70	12,90
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	1	1
Ebullición en ácido:	0	0
Ensayo de rayado:	2	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 3

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	79,33	81,96
a* _T :	-2,07	-1,90
b* _T :	-0,17	-0,44
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	7,72	7,31
L* _G :	33,39	32,50
a* _G :	-1,32	-1,72
b* _G :	-6,43	-6,80
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		1,0
Δa* _G (valor absoluto)		0,4
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	4,59	4,77
a* _F :	2,19	0,31
b* _F :	-5,80	-7,33
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	17,20	14,30
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	1	3
Ebullición en ácido:	0	1
Ensayo de rayado:	2,5	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 4

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	75,91	76,81
a* _T :	-2,03	-2,52
b* _T :	-0,75	-2,32
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,21	8,68
L* _G :	34,42	35,36
a* _G :	-1,71	-1,84
b* _G :	-6,60	-4,48
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		2,3
Δa* _G (valor absoluto)		0,13
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	-4,20	4,20
a* _F :	2,79	0,73
b* _F :	-5,31	-4,80
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,50	18,20
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	1
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado:	2	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 5

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	76,42	62,90
a* _T :	-2,23	-1,56
b* _T :	-0,02	-0,85
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,29	21,69
L* _G :	34,57	53,70
a* _G :	-0,96	-0,96
b* _G :	-7,80	-7,80
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		19,1
Δa* _G (valor absoluto)		0
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,96	17,83
a* _F :	4,38	4,38
b* _F :	-8,64	-8,64
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	17,20	n/a
Ensayo de cinta adhesiva:	0	5
Ensayo de cepillo:	1	5
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado:	0	5

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia 6

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	74,35	69,44
a* _T :	-2,22	-2,09
b* _T :	-0,78	-4,55
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,46	14,35
L* _G :	34,91	44,74
a* _G :	-1,41	-0,97
b* _G :	-6,97	3,40
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		14,3
Δa* _G (valor absoluto)		0,44
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,85	10,70
a* _F :	4,46	2,70
b* _F :	-6,7	5,45
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,30	n/a
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	2
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado	3	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 7

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	79,08	77,88
a* _T :	-1,72	-2,27
b* _T :	-0,44	-2,16
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	7,81	10,17
L* _G :	33,59	38,14
a* _G :	-2,38	-2,19
b* _G :	-5,88	-1,72
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		6,2
Δa* _G (valor absoluto)		0,19
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	4,83	6,97
a* _F :	0,14	-0,46
b* _F :	-4,20	-2,68
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,70	22,70
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	4
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado	2	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 8

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	74,04	71,55
a^*_T :	-2,29	-2,27
b^*_T :	-0,67	-3,36
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R_{GY} (%):	8,36	10,73
L^*_G :	34,72	39,12
a^*_G :	-1,01	-1,46
b^*_G :	-7,62	-1,14
ΔE^* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		7,9
Δa^*_G (valor absoluto)		0,45
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R_{FY} (%):	3,72	6,92
a^*_F :	5,26	2,06
b^*_F :	-7,58	0,84
R_s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	15,50	25,80
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	0
Ebullición en ácido:	0	4
Ensayo de rayado:	2	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 9

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	78,92	81,94
a* _T :	-2,10	-2,27
b* _T :	-0,13	0,07
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	7,82	7,37
L* _G :	33,61	32,63
a* _G :	-1,25	-1,33
b* _G :	-6,53	-6,68
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		1,0
Δa* _G (valor absoluto)		0,08
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	4,58	4,91
a* _F :	2,51	-0,35
b* _F :	-6,55	-6,74
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	17,40	10,30
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	1	5
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado	0,5	2,5

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 10

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	76,00	78,81
a* _T :	-2,27	-2,42
b* _T :	0,07	-0,94
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,74	7,28
L* _G :	35,49	32,43
a* _G :	-1,42	-1,38
b* _G :	-7,00	-7,23
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		3,1
Δa* _G (valor absoluto)		0,04
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	4,02	4,28
a* _F :	4,11	0,74
b* _F :	-10,71	-6,76
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,40	12,80
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	4
Ebullición en ácido:	0	5
Ensayo de rayado:	2	2

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 12

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	76,4	79,9
a* _T :	-2,5	-2,8
b* _T :	0,3	-0,6
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,5	7,4
L* _G :	35,0	32,7
a* _G :	-0,6	-0,8
b* _G :	-8,3	-7,9
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		2,4
Δa* _G (valor absoluto)		0,2
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,9	3,9
a* _F :	5,7	1,8
b* _F :	-12,2	-10,8
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,7	13,2
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	0
Ebullición en ácido:	0	3
Ensayo de rayado	2,5	1,5

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 13

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	76,7	79,4
a* _T :	-2,7	-3,0
b* _T :	0,5	-0,7
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,0	7,5
L* _G :	34,0	32,9
a* _G :	-0,2	-0,4
b* _G :	-8,2	-8,1
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		1,2
Δa* _G (valor absoluto)		0,2
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,9	3,9
a* _F :	6,1	2,7
b* _F :	-8,6	-11,2
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	17,1	n/a
Ensayo de cinta adhesiva:	n/a	n/a
Ensayo de cepillo:	n/a	n/a
Ebullición en ácido:	n/a	n/a
Ensayo de rayado:	n/a	n/a

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 14

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	75,5	79,1
a* _T :	-2,3	-2,6
b* _T :	-0,5	-1,2
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): R _G Y (%):	8,3	7,4
L* _G :	34,6	32,8
a* _G :	-1,2	-1,3
b* _G :	-7,5	-7,0
ΔE* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		1,9
Δa* _G (valor absoluto)		0,1
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): R _F Y (%):	3,9	4,2
a* _F :	4,6	1,2
b* _F :	-8,6	-7,6
R _s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	16,6	13,5
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	2
Ebullición en ácido:	0	3
Ensayo de rayado:	2	3,5

ES 2 296 982 T3

Ejemplo de referencia N° 15

Valor/Medición	Antes del tratamiento térmico	Después del tratamiento térmico
Transmisión (TY) %:	77,7	81,4
a^*_T :	-2,3	-2,8
b^*_T :	0,1	-0,7
Reflectancia observada desde el lado del vidrio (G): $R_G Y$ (%):	7,9	6,8
L^*_G :	33,7	31,4
a^*_G :	-0,5	-0,5
b^*_G :	-8,0	-7,9
ΔE^* (es decir, desde el lado del vidrio (G)):		2,4
Δa^*_G (valor absoluto)		0,0
Reflectancia observada desde el lado de la película/revestimiento (F): $R_F Y$ (%):	4,2	4,1
a^*_F :	4,4	1,3
b^*_F :	-8,7	-8,7
R_s (resistencia de lámina en ohms/cuadrado)	17,0	13,3
Ensayo de cinta adhesiva:	0	0
Ensayo de cepillo:	0	2
Ebullición en ácido:	0	3
Ensayo de rayado:	2	2

Como puede verse por lo anterior, se puede observar que cada uno de los Ejemplos 1-4 y 12-15 tenía buenos resultados en términos de cada uno de los siguientes puntos: (a) buena equivalencia porque, cuando se observa desde el lado del vidrio (G) de los artículos respectivos, el valor de ΔE^* no era mayor de 2,5 y, preferiblemente, no mayor de 2,0; (b) una alta transmisión visible de al menos un 70% (incluso más preferiblemente de al menos un 74% en ciertas realizaciones); y (c) buena durabilidad en términos de resultados globales del ensayo de cinta adhesiva, ensayo de cepillo, ensayo de ebullición en ácido y/o ensayo de rayado tanto antes como después de HT. Lo más deseable es disponer de artículos revestidos que sean satisfactorios en las tres áreas (a)-(c). Además, cada uno de los Ejemplos 1-4 y 12-15 se consideró tratable por calor ya que el revestimiento no se dañaba por el HT (por ejemplo, no se desprendía, no aparecían agujeros, grietas ni zonas opacas). Desafortunadamente, los Ejemplos 5-8 tuvieron malos resultados en términos de equivalencia (es decir, valores de ΔE^* muy altos desde el lado del vidrio). Los malos resultados de equivalencia (antes frente a después del HT) asociados con los Ejemplos 5-8 se consideran un resultado de (i) los espesores de la capa o capas protectoras y/o (ii) el alto flujo de gas nitrógeno (N) usando durante la deposición de la capa o capas protectoras. Por ejemplo, los Ejemplos 1-2 (mejor combinación global de durabilidad y equivalencia antes del HT frente a después del HT) usaron un flujo de nitrógeno de 8 sccm/kW en la pulverización catódica de la capa o capas protectoras, mientras que los Ejemplos 5-7 (mala equivalencia antes del HT frente a después del HT) usaron un flujo de gas nitrógeno mucho mayor, de 32 sccm/kW, durante la deposición de la capa o capas protectoras. Una comparación entre los Ejemplos 3-4 frente al Ejemplo 8 ilustra que el espesor de la capa o capas protectoras también es importante (es decir, dado un caudal de N de 16 sccm/kW, los menores espesores de la capa o capas

protectoras de los Ejemplos 3-4 hace que estos artículos revestidos sean equivalentes antes del HT frente a después del HT, mientras que los mayores espesores de la capa o capas protectora del Ejemplo 8 hacen que este artículo revestido posterior tenga un valor de ΔE^* demasiado elevado, de 7,9, y de esta manera una mala equivalencia). Los Ejemplos 9-10 tuvieron una buena equivalencia pero una mala durabilidad (por ejemplo, malos resultados en el ensayo de cepillo); se cree que esto se debe al hecho de que no hubo flujo de N durante la pulverización catódica de las capas protectoras. Sin embargo, los Ejemplos 12-14 (flujo de N durante la pulverización catódica de la capa protectora 5 inferior, pero no de la capa protectora 9 superior) ilustran que pueden obtenerse buenos resultados con respecto a la equivalencia y durabilidad cuando sólo se nitró intencionadamente una de las capas protectoras (por ejemplo, la inferior) (es decir, de acuerdo con esta invención, el flujo de N para las capas protectoras opuestas 5, 9 puede ser simétrico o asimétrico). Por consiguiente, puede verse que por medio del control del flujo de nitrógeno durante la pulverización catódica de una o las dos capas protectoras 5, 9, puede obtenerse una combinación de alta transmisión, equivalencia y/o buena durabilidad que supone una mejora significativa con respecto a la técnica anterior. También se demuestra que el control del espesor de la capa protectora es un factor importante para reducir los valores de ΔE^* y, de esta manera, proporcionar una buena equivalencia.

Por ejemplo, y sin limitación, puede obtenerse una buena equivalencia combinada con una alta transmisión visible y/o una buena durabilidad tanto antes como después del HT cuando el flujo de N durante la pulverización catódica de la capa protectora 5 inferior es de 0 a 16 sccm/kW, más preferiblemente de 4 a 12 sccm/kW (aún más preferiblemente de 6 a 10 sccm/kW) y el flujo de N durante la pulverización catódica de la capa protectora 9 superior es de 0 a 16 sccm/kW, más preferiblemente de 0 a 8 sccm/kW, y aún más preferiblemente de 0 a 4 sccm/kW. Sorprendentemente, se ha descubierto que un flujo de N₂ moderado durante la pulverización catódica de la capa o las capas protectoras produce los artículos revestidos más duraderos junto con una buena equivalencia. En algunas realizaciones de esta invención, las dos capas protectoras 5, 9 pueden someterse a un proceso de pulverización catódica usando un flujo de N, mientras que en otras realizaciones de esta invención, la capa protectora 5 inferior puede someterse a un proceso de pulverización catódica usando un flujo de N mientras que la capa superior 9 no (es decir, la capa protectora 9 superior puede ser metálica, por ejemplo, de NiCr, en ciertas realizaciones). Además, las dos capas protectoras 5, 9 pueden tener aproximadamente el mismo espesor en ciertas realizaciones, mientras que en otras realizaciones pueden tener espesores diferentes (por ejemplo, la capa protectora 9 superior puede ser más fina y/o estar menos nitrada).

Sorprendentemente, también se ha descubierto que el control del espesor de la capa o capas dieléctricas 3 y/o 11 puede contribuir a una buena equivalencia y/o durabilidad. En particular, se ha descubierto que se consigue una buena equivalencia (es decir, la estabilidad del color después del HT) cuando la capa dieléctrica superior (cuando es de nitruro de silicio) 11 tiene un espesor de aproximadamente 510 Å, o un valor ligeramente mayor que éste. Entonces, la capa dieléctrica inferior (cuando es de nitruro de silicio) 3 se proporciona a un espesor de aproximadamente un 5-20%, más preferiblemente de aproximadamente un 10% menor que el de la capa dieléctrica 11 superior. Aunque, por supuesto, pueden usarse otros espesores de estas capas en diferentes realizaciones de esta invención, se ha descubierto que estos espesores particulares son especialmente buenos. Además, se ha descubierto que cuando hay nitruro de silicio, las capas 3, 11 de nitruro de silicio completamente nitradas producen revestimientos más estables. Sin embargo, en otras realizaciones, puede usarse nitruro de silicio rico en Si, y/u otras estequiometrías con respecto a estas capas dieléctricas.

Por los Ejemplos anteriores, puede verse que los artículos revestidos monolíticos de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención preferiblemente tienen una transmitancia visible (TY%) de al menos aproximadamente un 65% antes y/o después del HT, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70% antes y/o después del HT, y aún más preferiblemente de al menos aproximadamente un 75% después del HT. Las unidades IG tienen una transmitancia similar de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención. Además, los artículos revestidos monolíticos de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención preferiblemente tienen un valor de reflectancia por el lado del vidrio ($R_G Y$ %) no mayor del 10%, y más preferiblemente no mayor del 8% antes y/o después del HT. Además, los revestimientos de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención tienen una resistencia de lámina R_S no mayor de aproximadamente 25 ohms/cuadrado antes y/o después del HT, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 20 ohms/cuadrado antes y/o después del HT, y aún más preferiblemente no mayor de aproximadamente 15 ohms/cuadrado después del HT (los bajos valores de emisividad/emitanza están relacionados con esto). Además, en ciertas realizaciones de esta invención, las capas protectoras 5 y/o 9 no están nitradas en más de un 75%, más preferiblemente no están nitradas en más de un 50%.

Las Figs. 3-4 representan los resultados de ciertos Ejemplos en términos del flujo de gas nitrógeno para una capa protectora frente a la estabilidad con HT (es decir, ΔE^* (lado del vidrio)). En particular, la Fig. 3 representa el flujo de gas nitrógeno para la capa protectora 5 base (es decir inferior) frente a la estabilidad del color por el lado del vidrio después del HT (es decir ΔE^* (lado del vidrio)), ilustrando que la estabilidad del color con HT empeora (es decir, aumenta el valor de ΔE^*) según aumenta el flujo de gas nitrógeno durante la pulverización catódica de la capa protectora 5. De una manera similar, la Fig. 4 representa el flujo de gas nitrógeno para la capa de barrera 9 superior frente a la estabilidad del color por el lado del vidrio después de HT (es decir, ΔE^* (lado del vidrio)), que ilustra que la estabilidad del color con HT empeora (es decir, aumenta el valor de ΔE^*) según aumenta el flujo de gas nitrógeno durante la pulverización catódica de la capa protectora 9. Por consiguiente, puede verse que flujos de gas nitrógeno extremadamente elevados pueden ser indeseables en ciertos casos si producen un ΔE^* indeseablemente elevado.

ES 2 296 982 T3

En la técnica de revestimiento del vidrio se usan prevalentemente ciertos términos, particularmente cuando se definen las propiedades y las características de comportamiento con la luz solar de vidrios revestidos. Estos términos se usan en este documento de acuerdo con su significado bien conocido. Por ejemplo, como se usa en este documento:

Intensidad de luz del longitud onda visible, es decir, “reflectancia”, se define por su porcentaje y se presenta como $R_x Y$ o R_x (es decir, el valor de Y citado más adelante en la norma ASTM E-308-85), donde “X” es “G” para el lado del vidrio o “F” para el lado de la película. “Lado del vidrio” (por ejemplo “G”) significa, que se observa desde el lado del sustrato de vidrio opuesto al sustrato en el cual reside el revestimiento, mientras que, “lado de la película” (es decir, “F”) significa que se observa desde el lado del sustrato de vidrio sobre el cual reside el revestimiento.

Las características de color se miden y presentan en este documento usando las coordenadas y la escala a^* , b^* de CIE LAB (es decir, el diagrama CIE a^*b^* , III. CIE-C, observador 2 grados). De forma equivalente pueden usarse otras coordenadas similares tales como por medio de subíndice “h” para hacer referencia al uso convencional de la escala Lab de Hunter, o III. CIE-C, observador 10°, o las coordenadas u^*v^* de CIE LUV. Estas escalas se definen en este documento de acuerdo con la norma ASTM D-2244-93 “Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates” (“Procedimiento de Ensayo Convencional para Calcular las Diferencias de Color a partir de Coordenadas de Color Medidas Instrumentalmente”) 9/15/93 de acuerdo con la norma ASTM E-308-85, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01 “Standard Method for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE Systems” y/o como se presenta en el volumen de referencia IES LIGHTING HANDBOOK 1981.

Los términos “emitancia” y “transmitancia” se entienden bien en la técnica y se usan en este documento de acuerdo con su significado bien conocido. De esta manera, por ejemplo, en el presente documento el término “transmitancia” significa la transmitancia solar, que está constituida por la transmitancia de luz visible (TY), la transmitancia de radiación infrarroja y la transmitancia de radiación ultravioleta. La transmitancia de energía solar total (TS) entonces se caracteriza habitualmente como una media ponderada de estos otros valores. Con respecto a estas transmitancias, la transmitancia visible, como se indica en este documento, se caracteriza por la técnica convencional CIE Illuminant, C, observador 2 grados, a 380-720 nm; el intervalo próximo al infrarrojo es 720-2500 nm; el ultravioleta es 300-800 nm y la radiación solar total es 300-2500 nm. Sin embargo, para los fines de emitancia, se emplea un intervalo infrarrojo particular (es decir, 2.500-40.000 nm).

La transmitancia visible puede medirse usando técnicas convencionales conocidas. Por ejemplo, usando un espectrofotómetro, tal como un Perkin Elmer Lambda 900 o Hitachi U4001, se obtiene una curva espectral de transmisión. La transmisión visible después se calcula usando la metodología ASTM 308/2244-93 mencionada anteriormente. Puede emplearse un menor número de puntos de longitud de onda que el indicado, si se desea. Otra técnica para medir la transmitancia visible es emplear un espectrómetro tal como un espectrómetro Spectrogard disponible en el mercado fabricado por Pacific Scientific Corporation. Este dispositivo mide y presenta la transmitancia visible directamente. Como se presenta y se mide en este documento, la transmitancia visible (es decir, el valor de Y en el sistema triestímulo CIE, ASTM E-308-85) usa el III. C., observador 2 grados.

Otra expresión empleada en este documento es la “resistencia de lámina”. La resistencia de lámina (R_s) es una expresión bien conocida en la técnica y se usa en este documento de acuerdo con su significado bien conocido. Aquí se presenta en ohmios por unidades cuadradas. En términos generales, esta expresión se refiere a la resistencia en ohmios para cualquier cuadrado de un sistema de capas sobre un sustrato de vidrio a una corriente eléctrica que pasa a través del sistema de capas. La resistencia de lámina es una indicación de cómo está reflejando energía infrarroja la capa o el sistema de capas, y de esta manera a menudo se usa junto con la emitancia como una medida de sus características. La “resistencia de lámina” puede medirse convenientemente, por ejemplo, usando un ohmímetro de sonda de 4 puntos, tal como una sonda de resistividad de 4 puntos prescindible con un cabezal de Magnetron Instruments Corp., Modelo M-800, producida por Signatone Corp. of Santa Clara, California.

“Durabilidad química” o “químicamente duradero” se usan en este documento como sinónimos de la expresión de la técnica “químicamente resistente” o “estabilidad química”. La durabilidad química se determina por ebullición de una muestra de 2” x 5” (5,08 x 12,70 cm) de un sustrato de vidrio revestido en aproximadamente 500 cc de HCl al 5% durante una hora (es decir, a aproximadamente 200°F) (es decir, el ensayo de ebullición en ácido indicado anteriormente); se considera que la muestra pasa este ensayo (y de esta manera que el sistema de capas es “químicamente resistente” o se considera “químicamente duradero” o tiene “durabilidad química”) si el sistema de capas de la muestra consigue una puntuación de 3 o mejor y no aparecen agujeros mayores de aproximadamente 0,003” (0,1 mm) de diámetro después de una hora de ebullición.

“Durabilidad mecánica”, como se usa en este documento, se define por los siguientes ensayos. El ensayo usa un aparato de ensayo de abrasión Pacific Scientific (o equivalente) donde se pasa cíclicamente un cepillo de nylon de 2” x 4” x 1” (5,08 x 10,16 x 2,54 cm) sobre el sistema de capas en 500 ciclos empleando 150 gramos de peso, aplicados a una muestra de 6”x17” (15,24 x 17,78 cm) (es decir, el ensayo del cepillo anterior). En este ensayo, si no aparecen arañazos detectables sustanciales cuando se observa a simple vista con luz visible, se considera que se ha pasado el ensayo y se dice que el artículo es “mecánicamente duradero” o que tiene “durabilidad mecánica” (es decir, una puntuación de 2 o mejor como se ha indicado anteriormente).

ES 2 296 982 T3

Las expresiones “tratamiento térmico” y “tratar térmicamente”, como se usan en este documento, significan el calentamiento del artículo a una temperatura suficiente para permitir el atemperado térmico, la curvatura o el refuerzo térmico del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, el calentamiento de un artículo revestido a una temperatura de al menos aproximadamente 1100 grados F (por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 550 grados C a 900 grados C) durante un periodo suficiente para permitir el atemperado o la curvatura con calor).

Una vez proporcionada la descripción anterior, serán evidentes para el experto en la materia muchas otras características, modificaciones y mejoras. Estas otras características, modificaciones y mejoras, por lo tanto, se consideran parte de esta invención, cuyo alcance se determina por las siguientes reivindicaciones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un artículo recubierto, comprendiendo dicho procedimiento:

depositar al menos una primera capa dieléctrica sobre un sustrato de vidrio;

depositar un sistema de capas sobre la primera capa dieléctrica, incluyendo el sistema de capas una capa de metal reflectante de la luz infrarroja (IR) de Ag localizado entre y en contacto con la primera y segunda capa que incluyen metal, estando al menos una de las capas que incluyen metal que comprende NiCrN_x nitrada en alguna medida, y

controlar el flujo de gas de nitrógeno durante la pulverización catódica de la capa que incluye metal que comprende NiCrN_x de forma que el flujo de gas nitrógeno sea de 4 a 12 sccm/kW; y

depositar al menos una segunda capa dieléctrica sobre el sistema de capas;

donde antes del tratamiento térmico, el sustrato de vidrio con el sistema de capas sobre el mismo tiene una resistencia de lámina R_s no mayor de 20 ohms/cuadrado, y

tratar térmicamente el sustrato con el sistema de capas sobre el mismo de manera que, debido a dicho tratamiento térmico, el sustrato resultante con el sistema de capas sobre el mismo tenga un valor de ΔE* (lado del vidrio) no mayor de 3,5.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento térmico comprende atemperado térmico del sustrato con el sistema de capas sobre el mismo.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha deposición comprende la pulverización catódica.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de capas comprende, desde el sustrato hacia el exterior, los siguientes espesores:

a) primera capa que incluye nitruro de silicio: 300-700 Å de espesor

b) capa de NiCrN_x (dicha primera capa que incluye metal): 5-15 Å de espesor

c) capa de plata (dicha capa que refleja la luz IR): 40-120 Å de espesor

d) capa de NiCrN_x (dicha segunda capa que incluye metal): 3-12 Å de espesor

e) segunda capa que incluye nitruro de silicio: 350-700 Å de espesor

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que debido a dicho tratamiento térmico, el sustrato resultante con el sistema de capas sobre el mismo tiene un valor de ΔE* (lado del vidrio) no mayor de 3,0 y un valor de Δa* (lado del vidrio) no mayor de 2,0.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cada una de dichas primera y segunda capas que incluyen metal comprende CrN_x.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cada una de dichas primera y segunda capas que incluyen metal comprende Ni y N.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una capa que incluye metal está nitrada, pero no está nitrada en más de un 75%.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos una capa que incluye metal no está nitrada en más de un 50%.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el flujo de gas nitrógeno es de 6-10 sccm/kW.

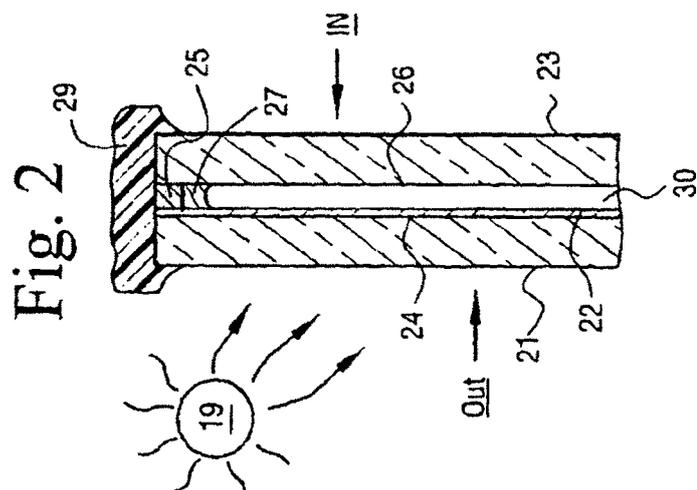
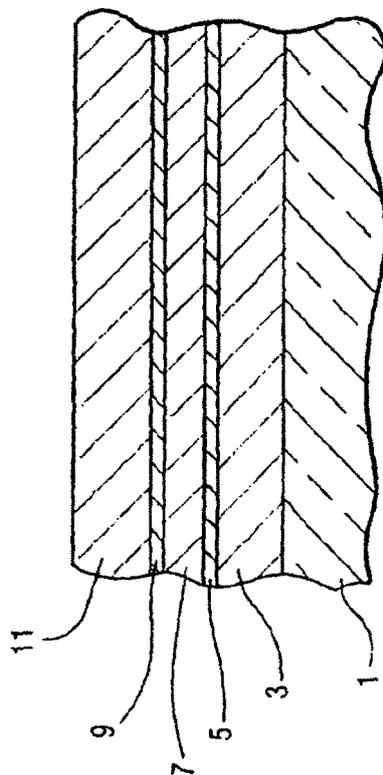


Fig. 1



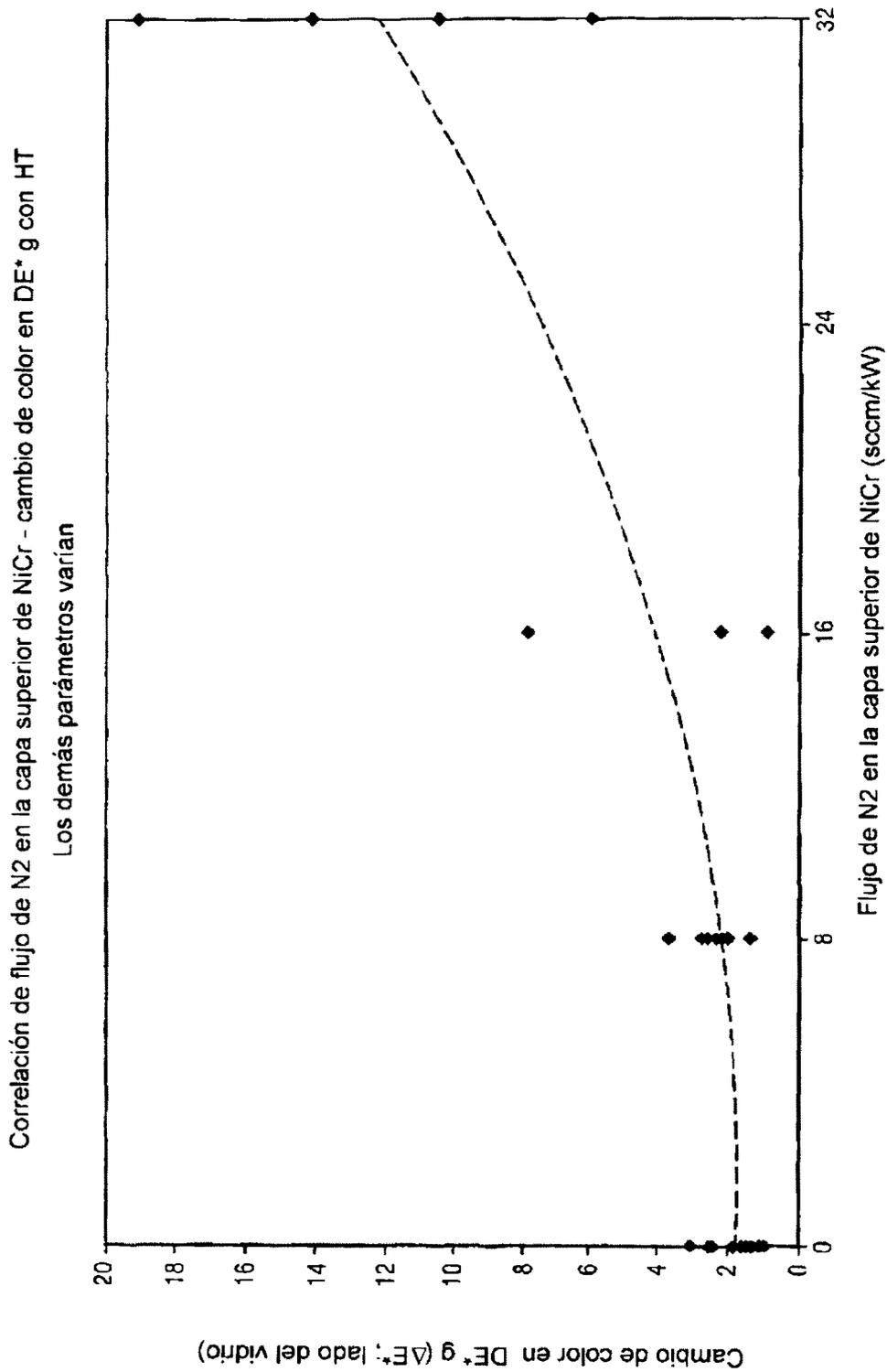


Fig. 3

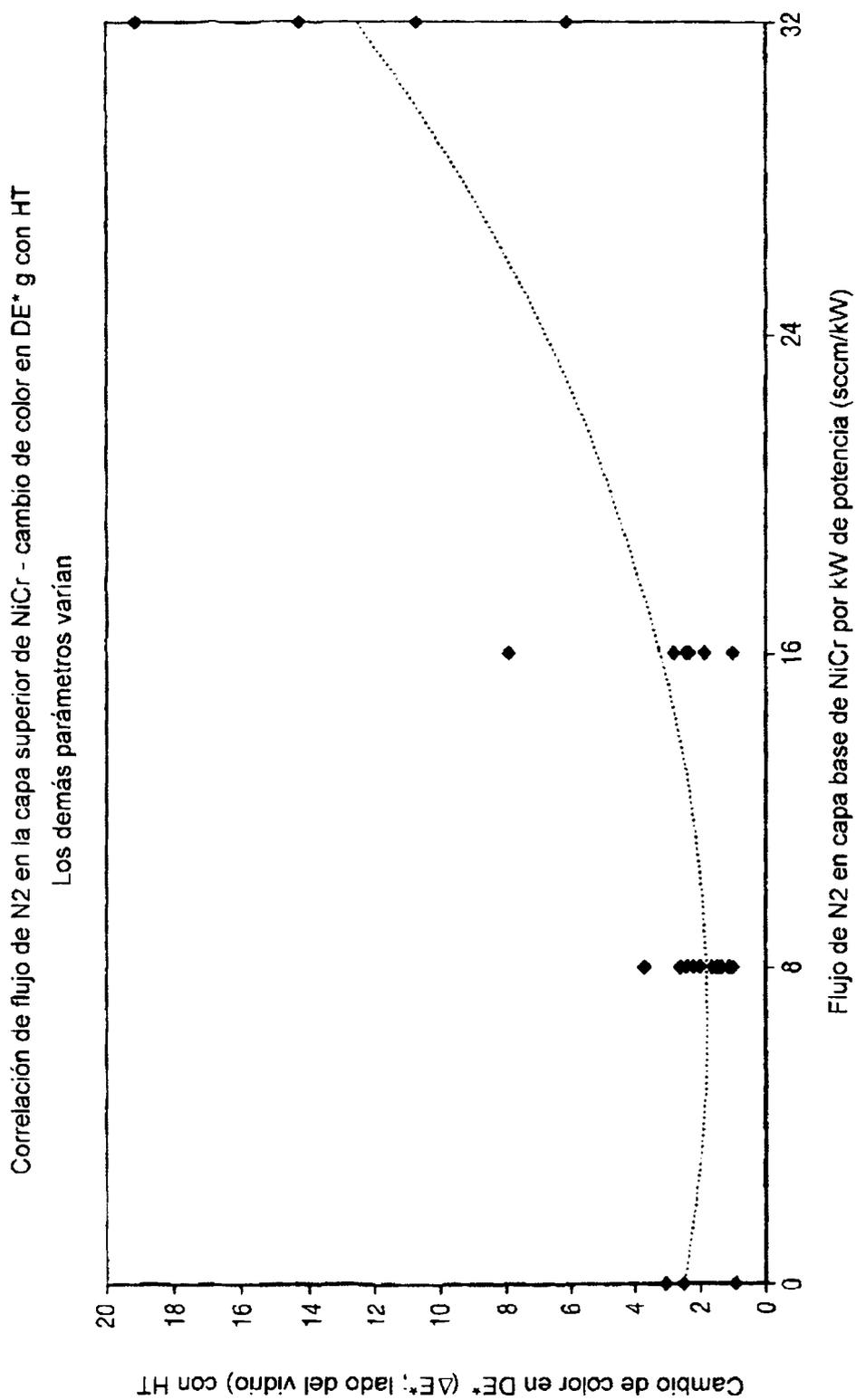


Fig. 4